

石油関連プラント用構成材料の応力腐食割れに対する工業的対策

著者	山本 勝美
号	1574
発行年	1994
URL	http://hdl.handle.net/10097/10381

氏 名	山 本 勝 美
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 7 年 2 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 49 年 6 月 オハイ州立大学大学院修了 (Master of Science取得)
学 位 論 文 題 目	石油関連プラント用構成材料の応力腐食割れに対する 工業的対策
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 桑名 武 東北大学教授 杉本 克久

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

筆者の属するエンジニアリング企業の材料部門には、多くの腐食損傷事例の相談が投げかけられて来ており、特に応力腐食割れ（以下、SCC と記す）に関しては筆者自身が実に多くの事例に接することができた。

本論文は、本章で石油関連プラントではどんな材料が使われていて、どんな材料損傷を起こし易いのか、その解決策にはどのような考え方で対応すべきかを述べた。次章以降、実際のプラントで起った SCC 事例の総合的な解析と共に、事象的に具体的な結論が得られていなかったため、エンジニアリング的立場からの効率的な割れ防止対策が確立されていなかったオーステナイトステンレス鋼のポリチオン酸 SCC 及び大気による外面 SCC、さらには最近米国での爆発事故に端を発して防止対策が問題になったアミン環境での炭素鋼の SCC について評価した。加えて、SUS 304 や SUS 316 に代表されるオーステナイトステンレス鋼の SCC の究極的な対応策と筆者が提唱してきた「プラントのフェライト化」の代表的な材料として考えられ、しかも使用実績のない新開発材料であった高純度フェライトステンレス 19Cr-2 Mo (444 鋼) の実プラントへの適用技術の確立について論じる。

第 2 章 プラント材料の応力腐食割れの実際とその問題点

本章では、筆者がこれまでに解析してきた SCC 事例について、工業的対策を基にした考え方を述べている。

実プラントの SCC 感受性は定性的に応力、温度、環境濃度の三因子で表わされる。これらの三因子のいずれかを緩和することにより割れを防止できるもの（防止可能型 SCC、本論文では A タイプ SCC と記す）と、三つの因子とも実プラントという制限内で種々変化させても割れが防止できないもの（材料変更型 SCC、本論文では B タイプ SCC と記す）に大別することができる。SCC 事例の防止対策を確立する上で、工業的には経済性を重視して出来る限り設計段階で三因子を変化させて割れを防止する A タイプ SCC の領域を増やすことが望まれている。その観点から、A タイプ SCC の範疇で処理可能とするための研究に取り組む発端となったオーステナイトステンレス鋼の事例を主体に示してある。一方、炭素鋼の種々の SCC に関しては、応力除去焼鈍や鋼中の不純物制御などにより工業的には余り問題ないと考えられてきた。このような状況下で、米国製油所の H₂S 吸収 MEA（モノエタノールアミン）プラントにおいて SCC に起因したと思われる大爆発事故が起った。この事故に端を発して、アミンプロセスの信頼性向上の要求が大きく、使用材料である炭素鋼の割れ感受性を明確にし、A タイプ SCC の範囲内で工業的対策を確立することがエンジニアリング企業の責務であり、第 6 章で検討した。

B タイプ SCC に対しては、「プラントのフェライト化」の要求が高くなってきており、第 5 章で述べる高純度フェライトステンレス鋼である 19Cr-2 Mo（444 鋼）への大きなニーズでもあった。

第 3 章 ポリチオン酸応力腐食割れの新しい試験液の提案とオーステナイトステンレス鋼及び溶着金属の応力腐食割れ抵抗性

原油中のイオウを高温高圧 H₂S として除去する水素化脱硫プラントにおいては、高温 H₂S 腐食の観点からオーステナイトステンレス鋼が使われているが、運転中に生成した硫化鉄がプラント停止時に大気中の酸素、水分と反応してポリチオン酸（H₂S_xO₆、x = 3 ~ 6）を生じ、粒界型の SCC（IGSCC）を起こすと言われてきた。

本章では、試薬として市販されているテトラチオン酸の K 塩（K₂S₄O₆）に着目し、H₂S を用いるため取扱注意が必要であるポリチオン酸 SCC 試験溶液（Wackenroder 溶液）と K₂S₄O₆ 水溶液中での IGSCC 挙動を比較することにより、ポリチオン酸 SCC の評価試験液としての K₂S₄O₆ 水溶液の適用性を検討した。加えてこの新しい試験溶液を用いて、水素化脱硫及び水素化分解プラントにおいて、従来から割れ事例報告の少なかったステンレス鋼及び溶着金属のポリチオン酸 SCC 感受性を、粒界鋭敏化及びフェライト量に着目して検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) H₂SO₄ で pH を 2 に調整した 1 % K₂S₄O₆ 水溶液は、ポリチオン酸 SCC 感受性評価試験に用いることができると考えられる。
- (2) 水素化分解・脱硫プラントなどに用いられている数%以上フェライトを含んだオーステナイトステンレス鋼及び溶着金属は、良好なポリチオン酸 SCC 抵抗性を示した。
- (3) ステンレス鋼及び溶着金属のポリチオン酸 SCC 感受性（粒界鋭敏化）は鋼中の炭素量及びフェライト量に影響され、低炭素高フェライト側で SCC 感受性のない領域と高炭素低フェライト側で SCC 領域が存在することが確認できた。

本研究成果により、水素化脱硫プラントの Cr-Mo 鋼製反応塔の内面耐食材として採用されてい

る 347 ステンレス鋼肉盛り溶接部に関しては、鋼中の炭素量と共にフェライト量を調整すれば割れ発生の可能性が低くなり、触媒交換時の中和洗浄を含めた面倒な環境面からの SCC 防止処理が不要となり、運転面からの改善の手がかりを提案できた。

第 4 章 海塩粒子を含む大気によるオーステナイトステンレス鋼の外表面応力腐食割れ

本章では、海岸近くの化学プラントにおいて、保温のない SUS 304 製機器及び配管で報告されている大気側からの粒界型 SCC (IGSCC) に関し、SUS 304 と SUS 304L を用いて、粒界鋭敏化に及ぼす冷間加工の影響と海塩粒子を含む大気による IGSCC 感受性について、工業的対策の技術確立を目的として研究し、以下の結論を得た。

- (1) 大気側からの SCC は、冷間加工の予歪によって粒界鋭敏化が促進された溶接部近傍で大気中に含まれている海塩粒子により発生したことがわかった。
- (2) SUS 304 の IGSCC 感受性は、鋭敏化熱処理前に冷間加工による予歪を施すことによって著しく増大した。一方、SUS 304L は SUS 304 に比べて IGSCC 感受性が極端に低かった。
- (3) 海塩粒子を含む大気中での IGSCC 対策は、低炭素あるいは安定化ステンレス鋼を使用するか、または SUS 304 外面を樹脂コーティングまたはテープにて環境遮断する方法が有効と考える。

本研究成果から判断して、海岸付近の工場においてオーステナイトステンレス鋼製容器・配管を保温材なしの状況で使用する場合に限らず、海上輸送中の SUS 304 製機器・配管の溶接部、さらには工事期間が 1 ～ 2 年と長期に亘る LNG 受入れ基地においても、溶接部に対する何らかの防止対策が必要であった。この観点から、剥離性の良い有機樹脂製テープを開発し、LNG 受入基地の SUS 304 配管溶接部に保冷工事を施すまでの期間適用した。

第 5 章 高純度フェライトステンレス 19Cr-2 Mo (444 鋼) の実プラントへの適用

本章では、化学プラントで生じたオーステナイトステンレス鋼 SCC の防止対策に関し、材料変更型 SCC (B タイプ SCC) に対する究極的な対策である「プラントのフェライト化」の考え方に対応できる高純度フェライトステンレス 19Cr-2 Mo 鋼 (444 鋼) に着目して、新開発材料を化学プラントへ適用する際の問題点、さらには 19Cr-2 Mo 鋼製機器の信頼性を確保する上で最大の課題である溶接技術の開発、最終的には具体的な実プラントへの適用例について論じている。

本研究は、あくまでも溶接冶金学上の検討よりも、化学プラントに適用する際の工業的レベルでの評価試験が中心であり、実際の溶接士が工業的に許容されている範囲内で溶接できる条件の設定が必須であった。いずれにしても、オーステナイトステンレス鋼の SCC 解決のために熱交換器を含めて 80 基を超す溶接構造物として適用した 444 鋼製機器・塔槽類は、設置以来何ら問題なく運転されている。

第6章 アミン環境での炭素鋼の粒界型応力腐食割れに対する H_2S 及び CO_2 の影響

本章では、MEA 水溶液における炭素鋼の IGSCC におよぼす環境因子と考えられる H_2S および CO_2 の影響を明らかにし、これらの結果をもとに H_2S 吸収系の実プラントでの炭素鋼の IGSCC の工業的対応策を検討した。本研究において、以下の結論を得た。

- (1) MEA 系、MEA- H_2S 系で IGSCC は発生しなかったが、MEA- CO_2 系では IGSCC が発生する電位域が存在した。しかし、腐食電位と IGSCC 電位域は一致しなかった。
- (2) MEA- CO_2 - H_2S 系では、 H_2S 濃度が低い条件においては IGSCC が発生した。
- (3) MEA 水溶液中で炭素鋼に発生する IGSCC は溶液中に存在する炭酸塩が関与した SCC であると考えられ、MEA- CO_2 - H_2S 系では、微量の H_2S が存在する場合、腐食電位が IGSCC 発生電位領域に移行し IGSCC が発生すると考えられる。

本研究成果により、アミン環境の IGSCC 防止として古くから適用されてきた溶接部の応力除去焼鈍の対象範囲としては、 CO_2 や H_2S を吸収するアミンプラントのうち、石油精製分野の水素化脱硫及び分解プラントに併設する場合、従来は 90°C 以下の運転条件のため対象範囲ではなかった吸収塔廻りの機器・配管の溶接部に応力除去焼鈍を施せば IGSCC は防止できることが明らかになった。一方、水素製造プラントの MEA- CO_2 系、加えてアミントタンク及びそれに付随する配管での応力除去焼鈍は必要ないことも判明した。

第7章 総 括

筆者が経験した 100 件を超す化学プラントでの SCC 事例解析を基にして、実プラントで発生した SCC を防止可能型 SCC (A タイプ SCC) と材料変更型 SCC (B タイプ SCC) に分類した。それに対応する工業的対策を確立するために研究を実施し、その成果を論じた。

本研究を通じて、エンジニアリング企業の材料部門の技術者として、化学プラントでの多くの SCC 事例を設計段階で防止することが可能となった。しかしながら、多くの分野で使われているプラント材料において今でも腐食損傷を経験しており、それらを事前に防止するため技術開発が常に求められている。本研究成果も、これらの分野での技術的寄与の一部には成っているものと筆者は信じているが、これに終る事無く次の分野での技術開発に心掛けていきたい。

審 査 結 果 の 要 旨

本研究は、石油関連プラントにおける損傷例の40%が応力腐食割れであることを示し、現象自体が不明であった特殊な環境条件での各種応力腐食割れについて原因を調べ対策をたて、また、オーステナイトステンレス鋼では割れが防止できない条件にフェライトステンレス鋼を用いる溶接法を開発して、応力腐食割れ防止に成功した内容をまとめたものであって、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景となる損傷例をまとめ解決法を提案している。

第2章では、プラントの応力腐食割れは、環境条件を穏やかにすることによって防止できるものと材料を変えざるを得ないものがあることを示すと共に、3章以下で述べるような現象自体が明らかでない応力腐食割れがあることを論じている。

第3章では、水素化脱硫および分解プラントで発生する4種のポリチオン酸によるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れの感受性評価はpH2に調整した1%テトラチオン酸溶液で行うことができ、またフェライト量が多く低炭素の鋼を用いることによって割れを防止できることを明らかにしている。

第4章では、塩分を含む大気による使用前のオーステナイトステンレス鋼製機器の応力腐食割れは、溶接部近傍でクロム炭化物が生じた結果クロムが欠乏した粒界に発生するもので、低炭素あるいは炭化物安定化鋼を用いるか機器が使用条件で保温されるまで溶接部近傍をテープで被覆すれば割れを防止できることを見だし、安定で剥離性の良い有機樹脂テープの開発に成功した経緯を述べている。

第5章では、オーステナイトステンレス鋼では割れが防止できない環境に、強度、耐食性、経済性が変わらない19Cr-2Mo フェライトステンレス鋼を用いるために、溶接技術を開発しプラントの割れ防止に成功した成果を述べている。

第6章では、 H_2S 、 CO_2 などの吸収除去にアミンを用いるプラントの炭素鋼の割れは、 CO_2 が少量の H_2S を含む場合に発生するものであって、溶接部に応力除去焼鈍を広く施せば防止できることを明らかにしている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、石油関連プラントの損傷の主要部分を占める各種応力腐食割れの原因を究明し工業的対策を明らかにしたものであって、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。